

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-043314

(43)Date of publication of application : 17.02.1998

(51)Int.Cl.

A61M 29/00

(21)Application number : 09-126306

(71)Applicant : SCHNEIDER USA INC

(22)Date of filing : 30.04.1997

(72)Inventor : STINSON JONATHAN S

(30)Priority

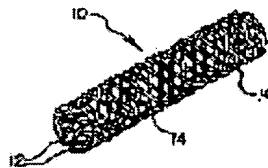
Priority number : 96 640253 Priority date : 30.04.1996 Priority country : US

(54) STENT MADE OF COBALT-CHROMIUM-MOLYBDENUM ALLOY AND STENT-GRAFT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To dispense with heat treatment with excellent biological compatibility by a method wherein a long-sized member made up of a cobalt-chromium-molybdenum alloy containing nickel up to a fixed amount is arranged and builds a cylindrical diametrically expandable structural body to achieve a higher yield strength and a higher elastic modulus.

SOLUTION: A stent 10 is a cylindrical body which is made up of two pairs of long-sized members, namely, filaments 12 spirally wound being separated parallel facing each other. The filaments 12 are elastic and hence, the stent 10 is reduced in radius to be made oblong and made so compressible to a state suitable for the arrangement thereof at a desired position or a part to be treated through a body tube. All the filaments 12 are made of a Co-Cr-Mo alloy having nickel up to about 5wt.%. The body is made up of first filaments 12 wound shifted from each other axially in the same direction and second filaments 12 wound in the opposite direction so as to cross the first filaments.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.07.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.02.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-43314

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月17日

(51) Int.Cl.⁶

A 6 1 M 29/00

識別記号

庁内整理番号

F I

A 6 1 M 29/00

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数15 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-126306

(22) 出願日 平成9年(1997) 4月30日

(31) 優先権主張番号 6 4 0, 2 5 3

(32) 優先日 1996年4月30日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 596164238

シュナイダー・(ユーエスエー)・インク
アメリカ合衆国・ミネソタ・55442・プリ
マウス・ネイサン・レーン・5905

(72) 発明者 ジョナサン・エス・スティンソン

アメリカ合衆国・ミネソタ・55447・プリ
マウス・4ス・アヴェニュー・ノース・
14815

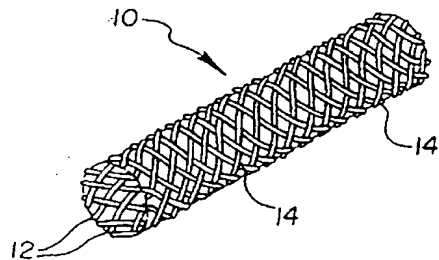
(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54) 【発明の名称】 コバルト-クロム-モリブデン合金のステントおよびステント-グラフト

(57) 【要約】

【課題】 降伏強さおよび弾性率が高く、生物学的適用性に優れ、熱処理が不要なステントおよびステント-グラフトを提供する。

【解決手段】 5重量%未満のニッケルを含有する、コバルト、クロム、およびモリブデン (C o - C r - M o) 合金から形成された少なくとも1つの長尺部材を使用して、筒状で径方向に膨張可能な構造体を製作する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 約5重量%未満のニッケルを含有する、コバルト、クロム、およびモリブデン（Co-Cr-Mo）合金から形成された少なくとも1つの長尺部材を有する、径方向に膨張可能な筒状構造体からなる移植可能な医療用装置。

【請求項2】 Co-Cr-Mo合金から形成された少なくとも1つの長尺部材を有する格子状の構造体からなる請求項1に記載の医療用装置。

【請求項3】 Co-Cr-Mo合金から形成された少なくとも1つの長尺部材を有する、径方向に自己膨張可能な構造体からなる請求項1または2に記載の医療用装置。

【請求項4】 編組状形状に織り込まれたCo-Cr-Mo合金から形成された複数の長尺部材を有する軸方向に可撓性を示す構造体をさらに具備する請求項1ないし3のいずれか1項に記載の医療用装置。

【請求項5】 Co-Cr-Mo合金が、約2重量%未満のニッケルを含有している請求項1ないし4のいずれか1項に記載の医療用装置。

【請求項6】 Co-Cr-Mo合金が、最大で約1重量%のニッケルを含有している請求項1ないし4のいずれか1項に記載の医療用装置。

【請求項7】 Co-Cr-Mo合金が、約0～約0.25重量%の窒素（N）と、約0～約0.35重量%の炭素（C）を含有している請求項1ないし6のいずれか1項に記載の医療用装置。

【請求項8】 Co-Cr-Mo合金が、約0.15～約0.20重量%の窒素（N）と、約0.01～約0.10重量%の炭素を含有している請求項1ないし6のいずれか1項に記載の医療用装置。

【請求項9】 構造体が、少なくとも1つのCo-Cr-Mo合金のフィラメントから実質的になる請求項1ないし8のいずれか1項に記載の医療用装置。

【請求項10】 Co-Cr-Moの長尺部材の各々が、直径が少なくとも50%減じられたフィラメントからなる請求項1ないし9のいずれか1項に記載の医療用装置。

【請求項11】 各Co-Cr-Mo部材は、少なくとも45.5ロックウェルCスケールの引延ばされた時点での硬度によって特徴づけられている請求項1ないし10のいずれか1項に記載の医療用装置。

【請求項12】 Co-Cr-Moフィラメントの各々が、引延ばし後に熱処理されないことを特徴とする請求項1ないし11のいずれか1項に記載の医療用装置。

【請求項13】 Co-Cr-Mo合金が、少なくとも約50重量%のコバルト、約25-31重量%のクロム、約4-8重量%のモリブデン、約0.15-0.20重量%の窒素、および約0.01-0.10重量%の炭素を含有する請求項1ないし6および請求項9ないし

12のいずれか1項に記載の医療用装置。

【請求項14】 膨張可能な構造体の長さの少なくとも一部に共に展延されてた孔質材料の膜を更に具備する請求項1ないし13のいずれか1項に記載の医療用装置。

【請求項15】 膜がポリマー材料から形成されている請求項14に記載の医療用装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般的には、ステントおよびステントグラフトを含む、移植可能で径方向（放射状）に膨張可能な医療用プロテーゼに関する。特に、本発明は、コバルト-クロム-モリブデン合金のステントおよびステントグラフトに関する。

【0002】

【従来の技術】ステントおよびステントグラフトとしばしば呼称される医療用プロテーゼは、よく知られており、商業的に入手可能である。自己膨張ステントとして知られているステントは、一般的にはウォールステン（米国特許第4655771号、ウォールステンらの米国特許第5061275号、国際特許公開第WO94/24961号、および国際特許公開第WO94/16646号）に開示されている。これらの装置は、塞栓に抗するために、尿、胆汁、食道管および腎管、および大静脈のフィルターにおける狭窄症を治療し、開口を維持することを含む種々の医学用途に対して、ヒトおよび他の動物の体内管で使用される。

【0003】簡単に述べると、上に挙げた特許公報に記載されている自己膨張ステントは、螺旋状に巻回され編組状形状に編み込まれた多数の弾性フィラメントもしくは部材から形成されている。ステントは、外部の力を受けていないときは、無負荷もしくは膨張状態で実質的に筒状の形態をとる。内方へ向かう径方向の力を受けると、ステントは、その半径が減少し、長手方向に伸長した負荷もしくは圧縮状態となる。ステントを圧縮状態に保持する移送装置が、体内の管を通じて、治療部位にステントを送り込むために使用される。圧縮ステントは、その半径が減少して可撓性であるので、比較的小さく湾曲した管を通して送り込むことができる。ステントを治療部位に位置させた後、移送装置を作動してステントを放出し、体内でステントを自己膨張させる。ついで、移送装置をステントから切り離し、患者から外す。ステントは、治療部位の管内に残存する。

【0004】自己膨張ステントのフィラメントによく使用される材料は、エルギロイ（Elgiloy）（登録商標）とフィノックス（Phynox）（登録商標）のバネ合金を含んでいる。エルギロイ（登録商標）合金は、ベンシルパニア州リーディングのカーペンター・テクノロジー・コーポレーション（Carpenter Technology Corporation）から入手することができる。フィノックス（登録商標）合金は、フランスのインフィ（Imphy）のメタル・イン

フィ (Metal Imphy) から入手することができる。これらの金属のいずれも、クロム、鉄、ニッケル、およびモリブデンをさらに含有するコバルト基合金である。自己膨張ステントのフィラメントに使用される他の材料は、ペンシルバニア州ラトロベ (Latrobe) のラトロベ・スチール・カンパニー (Latrobe Steel Company) とカーペンター・テクノロジー・コーポレーションから入手することのできる316ステンレス鋼及びMP35N合金と、カルフォルニアのサンタクララ (Santa Clara) のシャープ・メモリー・アプリケーションズ (Shape Memory Applications) から入手することのできる超弾性 (superelastic) ニチノールニッケル-チタン合金である。

【0005】自己膨張ステントを形成するフィラメントの降伏強さと弾性率は重要な特性である。合金とそれらから形成されるステントのパネ特性は、大部分は合金の弾性率によって決まる。一般に、弾性率は、ステントの設計用途における必要性を満たすべく、ステントが十分な径方向の力によって圧縮状態から無負荷状態に向けて弾性的に復元できるように十分に高くなければならない。また、材料は、塑性変形や永久的な屈曲がなく、移送のために圧縮することができるよう、十分な強度を有するものでなければならない。エルギロイ (登録商標)、フィノックス (登録商標)、MP35N、およびステンレス鋼は、全て、高強度と高弾性率を有する金属である。ニチノールは、比較的低い強度、弾性率を持つ。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】エルギロイ (登録商標)、フィノックス (登録商標)、MP35N、ニチノール、およびステンレス鋼合金は、全て約10%~20%のニッケルを含有している。ニッケルは、合金の延性を高め、冷間加工として知られている方法により、ステントに必要なとされる比較的微細な直径 (約0.025mm~0.500mm) のワイヤーに、機械的に引延または変形 (すなわち、横断面積の減少) される能力を改善する。また、冷間加工は材料の強度を増加させるので好ましい。しかし、エルギロイ (登録商標)、フィノックス (登録商標)、MP35N、ニチノール、およびステンレス鋼合金を冷間加工して得られる降伏強さ (例えば、エルギロイ (登録商標) 合金で約1738MPa (252) ksi) は、一般に、多くのステントの応用には十分高いものではなかった。その結果、冷間加工 (また、鍛錬として知られている) されたエルギロイ (登録商標) およびフィノックス (登録商標) の合金から製作されたステントは、典型的には冷間加工後に熱処理されるが、この熱処理により降伏強さがかなり増加するので、比較的細径のフィラメントのステントを製作することができるようになる。例えば、熱処理により、エルギロイ (登録商標) 合金の降伏強さを、約2861M

Pa (415) ksiまで増加させることができる。ステンレス鋼合金とニチノールの強度は熱処理によってはあまり増加させることができないので、これらの材料は、典型的には高い径方向強度の自己膨張ステントの製作には使用されない。

【0007】冷間加工とは、金属を特定の形状に塑性変形させ、加工硬化 (ひずみ硬化) させて材料強度を増加させる方法である。冷間加工をなすために実施するプロセスは、引き抜き、圧延、押出、鍛造、スエージング等である。原料は、インゴット、ロッド、バー、ビレット、ブランクまたは他の適切な形態で、冷間加工プロセスに導入される。被加工物は、金型を通過させられ、ダイ穴 (die cavity) に満たされ、もしくはダイの形状に一致させられる。冷間加工プロセスで得られる材料は、典型的には、塑性変形で生じた新規の形態を持ち、冶金学的ひずみ硬化により高強度、高硬度を有するものである。国際公開第94/16646号公報に記載されている冷間加工プロセスにおいて、ビレット、バー、ロッド、またはワイヤーは、一連の丸形ダイを通して、引き抜きまたは押出され、ステント編組について所望の最終ワイヤー寸法が得られるまで、材料の直径の段階的減少が達成される。

【0008】上述したステントのフィラメントは、多くの開口面積を含む格子構造を形成することができる。しかしながら、いくつかのケースにおいて、この大なる開口面積により、ステントを通して組織が成長し、ステントにより開いた管の一部を閉塞してしまう。この種の組織内生が望ましくない適用、並びに治療される管が弱いか裂け目 (例えば動脈瘤) を有している適用では、被覆されたステントを使用することが一般的に知られている。例えば、ステントまたはステント-グラフトは、多孔質膜、織られた (interwoven) 有機フィラメント等で被覆されてもよい。この種のステントは、被覆ステントまたはステント-グラフトとしてしばしば知られており、例えば、エム・カトー (M. Kato) らの「大動脈解剖用の新規考案移動カテーテルのステント-グラフトの実験的評価 (Experimental Assessment of Newly Devised Trans-Catheter Stent-Graft for Aortic Dissection)」、胸部外科年報 (Annual of Thoracic Surgery)、59:908-915 (1995) に開示されている。ステント-グラフトに組み込まれる膜は、典型的にはポリマー材料から形成される。しかしながら、これらのポリマー材料の多くは、上述したタイプの合金を熱処理する際の温度にさらされると劣化してしまう。従って、金属合金の格子構造の熱処理の必要性和、膜を形成するために使用されるポリマーは温度の敏感性が、ステント-グラフトの設計とその利用に制約を与えていた。

【0009】さらに、上述し、またウォールステン米国特許第4655771号に記載のタイプの織り込み部材ステント用の引き抜き長尺フィラメントに加えて、金

属合金材料は、ステント製作のための他の形態に引き抜かれもしくは押出される。パルマズ(Palmaz)の米国特許第4733665号は、引き抜きまたは押出されたステンレス鋼チューブから製作されたステントに関するものである。ジャイアントルコ(Gianturco)の米国特許第4800882号は、引き抜き加工されたステンレス鋼ワイヤーから組み立てられたステントに関するものである。他に知られているステントは、引き抜き、押出、または圧延されたニッケル-チタン合金リボンから製作されている。

【0010】コバルト-クロム-モリブデン(Co-Cr-Mo)合金は、医療用移植用途に使用されている。外科の移植用途に使用されるこれら合金に対する化学的、機械的、および冶金的要求は、ASTM規格指標(Standard Designations)のF75およびF799に開示されている。バイオデュア・カーペンター(BioDur Carpenter)CCM(登録商標)として知られているそのような合金の一つは、商業的に、カーペンター・テクノロジー・コーポレーションから商業的に入手することができる。これらクロム-コバルト-モリブデン合金は非常に生体適応性がある。しかしながら、それらのニッケル含有量は比較的低いため(最大で約1%)、コバルト-クロム-モリブデン合金の延性は比較的低く、加工硬化率が高くて、それらの形成能が制限されていた。このため、従来の知識は、これら合金を、ステントおよびステント-グラフトに必要とされている極細ワイヤーの直径にまで、冷間引き抜きをすることはできないと言ったものであった。

【0011】よって、引き続き、改良されたステントおよびステント-グラフトが必要とされている。特に、高降伏強さおよび高弾性率を有する生物学的適応性に優れた合金から、ステントおよびステント-グラフトを製作することが必要とされている。また、熱処理が不要なステントおよびステント-グラフトも必要とされている。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、約5重量%未満のニッケルを含有するコバルト-クロム-モリブデン(Co-Cr-Mo)合金で形成される少なくとも1つの長尺部材を有する、筒状で径方向に膨張可能な構造体からなる、改良された移植可能な医療用装置に関する。Co-Cr-Mo合金は、非常に生物学的に適応性があり、比較的高い降伏強さおよび弾性率を有する。

【0013】本発明の実施態様の一つは、編組状形状に織り込まれた複数の長尺Co-Cr-Mo合金フィラメントを含む、径方向に自己膨張可能なステントである。合金は、少なくとも、約50重量%のコバルト、約26-31重量%のクロム、約4-8重量%のモリブデン、および約2重量%未満のニッケルを含有する。

【0014】

【発明の実施の形態および実施例】本発明の移植可能な

プロテーゼ、すなわちステント10の全体を図1および2に示す。ステント10は、2組の、対向し、平行で離間し、螺旋形に巻回された長尺部材すなわちフィラメント12から形成された筒状装置(筒状体)である。2組のフィラメント12は上下に編組状に織り込まれ、例えば点14で交差して、隙間のある格子構造を形成している。本発明は、約5重量%未満のニッケルを含有するある種のコバルト-クロム-モリブデン(Co-Cr-Mo)合金が、従来からの知識に反し、引き抜き加工または他の冷間加工により、例えばステント10に適切なフィラメント12のような鍛錬部材に加工されるという知見に基づいている。かかるCo-Cr-Mo合金部材を形成するために使用可能な冷間加工プロセスの例は限定されるものではなく、ワイヤー引き抜き加工、チューブ引き抜き加工等が含まれる。少なくとも1つのフィラメント、そして好ましい実施態様においては、全てのフィラメント12が、2重量%未満のニッケルを含有する商業的に入手可能なCo-Cr-Mo合金から形成される。ステント10を製作する方法は、一般的に知られており、例えば、ウォールステン(米国特許第4655771号、ウォールステンらの米国特許第5061275号、および国際特許公開第94/24961号、および国際特許公開第94/16646号)に開示されている。

【0015】ステント10は、膨張または弛緩した状態、すなわち、何ら外からの負荷または応力がかかっていない場合に呈する形状で、図1および2に示されている。フィラメント12は弾性を有し、これによりステント10は、半径が減少し、縦長に膨張した外形、すなわち、体管を通して、所望の位置または治療する部位に配するために適した状態に放射状に圧縮可能となる(すなわち、管腔を横切って)。また、ステント10は、圧縮状態から自己膨張が可能で、軸方向に可撓性を有する。

【0016】他の状態において、ステント10は、本体の両端部の軸方向の移動によって変化する予め定められた直径を有し、径方向および軸方向に可撓性を持つ筒状本体である。ステント10は、個々に剛性を持つが可撓性で弾性のある複数の糸状部材すなわちフィラメント12により構成され、該フィラメントの各々は、共通の軸である本体の中心長軸に沿って螺旋形に伸長している。少なくとも1つのフィラメント、好ましい実施態様においては全てのフィラメント12が、約5重量%未満のニッケルを含有するCo-Cr-Mo合金から形成されている。フィラメント12は、径方向に自己膨張する本体を定める。該本体は、共通した巻回方向を有するが、軸方向に互いにずれている第1の数のフィラメント12と、これも軸方向に互いにずれているが反対の巻回方向を有する第2の数のフィラメント12を交差させて形成されている。

【0017】織り込まれたフィラメント12により形成された筒状で自己膨張可能な本体もしくは構造体が、ブ

ロテーゼとして機能するステント10の主たる構造体であり、このため、装置は、他の構造体を除外して、実質的にこの構造体からなるとみなすことができる。しかしながら、ステントに、他の構造体および特徴、特に、筒状および自己膨張可能な構造体を強めたりこれと共同する、もしくは構造体の移植を容易にする特徴が含まれるてもよいことが知見されている。一つの例は、移植中に蛍光透視法によりステントの位置を可視化するために使用される、放射線マーカーを構造体に具備させることである。他の例は、ステントの再配置および除去を容易にするためのつぶれるネジ山 (collapsing thread) または他の構造を具備する。しかし、これらの種類のステントも、織り込まれたフィラメント12によって形成され、図1および2に示される筒状で自己膨張可能な構造体から実質的になる。さらに、フィラメント12の全てでないにしろいくつか、Co-Cr-Mo合金からなる場合に、ステント10の多くの所望される特徴および特性が得られるようになるであろう。

【0018】図3は、Co-Cr-Mo合金フィラメント12の実施態様の一つの横断面図である。図示するように、フィラメント12の横断面は、実質的に均質である。商業的に入手可能な合金は、実質的に均質ではあるが、成分濃度において、若干の変動があり得る。また、フィラメント12の組成は、長さ方向においても均質とすることができる。

【0019】図4は、中心核24とこの核を包囲するケース26とを具備する複合フィラメント22を例証する横断面図である。フィラメント22は、例えば12のようなステントを製作するのに使用することができ、国際特許出願第94/16646号に詳細が記載されている。核24またはケース26は、ここで記載されている鍛錬加工されたCo-Cr-Mo合金から形成可能である。12のような好ましい実施態様の一つのステントは、鍛錬加工されたCo-Cr-Mo合金のケース26を有する複合フィラメント24から形成される。

【0020】フィラメント12は、約5重量%未満のニッケル、好ましくは約2重量%未満のニッケル、さらに好ましくは1重量%以下のニッケルを含有する多種のCo-Cr-Mo合金から形成することができる。合金は、約0.00重量%~約0.25重量%の窒素(N)と、約0.00重量%~約0.35重量%の炭素(C)を含有してもよい。合金中のCrの量は、最大で約31.0重量%で、好ましくは約26.0重量%~30.0重量%の量で含有される。合金中のMoの量は、最大で約8.0重量%で、好ましくは5.0重量%~約7.0重量%の量で含有される。Co-Cr-Mo合金中に含有することのできる他の元素の量は、好ましくは約1.0重量%以下で、このようなものとしては、鉄(Fe)、ケイ素(Si)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、リン(P)、硫黄(S)、およびタングステン

(W)がある。合金組成の残りはCoで、好ましくは、少なくとも60重量%の量が含有される。

【0021】フィラメント12および22を形成するために、任意の公知の、または従来の冷間加工方法を使用することができる。限定しないが、例として、引き抜き、圧延、押出、鍛造、スエーピング等を含む。Co-Cr-Mo合金は、インゴット、ロッド、バー、ピレット、ブランクまたは他の適切な形態で、冷間加工工程に導かれる。

【0022】サンプルフィラメント12を、ペンシルバニアのリーディングのカーペンター・テクノロジー・コーポレーションから商業的に入手可能な、バイオデュアル・カーペンターCCM(登録商標)を用いて冷間引き抜き加工により得た。この合金の公表されている組成は、Co, 26 Cr, 6 Mo, 1 Si, 1 Fe, 1 Mn, 1 Ni, 0.5 W, 0.5 Cu, 0.18 N, 0.05 C, 0.015 P, 0.015 Sである。フィラメント12は、名目直径が約0.0039インチ(0.1mm)のこの合金のワイヤーから得られ、最終的に、インディアナのフォートウェインのウェイン・メタル・リサーチ・プロダクツ・コーポレーション(Wayne Metals Research Products Corporation)により、約50%~80%の面積まで冷間引き抜きされた。引き抜きされた時点のワイヤーの極限引張強さを測定したところ、約2889MPa(419ksi)であった。測定した引き抜きワイヤーのサンプルの降伏強さは2489MPa(361ksi)であった。測定した引き抜きワイヤーのサンプルの伸長度は2.4%であった。測定したサンプルの弾性率は168238MPa(24.4msi)であった。測定した引き抜きサンプルの平均曲率は157896MPa(22.9msi)であった。測定された引き抜きサンプルの平均剪断弾性係数は、85884MPa(12.5msi)であった。

【0023】また、いくつかのCCM(登録商標)合金のサンプルを、アルゴン下で熱処理した。約30分間、500℃で熱処理されたワイヤーのサンプルをテストしたところ、極限引張強さが3185MPa(462ksi)、降伏強さが約3068MPa(445ksi)、伸長度が約2%、弾性率が約193750MPa(28.1msi)であった。約30分間、600℃で熱処理されたサンプルをテストしたところ、極限引張強さが3172MPa(460ksi)、降伏強さが約2992MPa(434ksi)、伸長度が約2%、弾性率が約204092MPa(29.6msi)、平均曲率が約170609MPa(24.7msi)、および平均剪断弾性係数が約96627MPa(14.0msi)であった。約30分間、700℃で熱処理された他のワイヤーのサンプルをテストしたところ、極限引張強さが2965MPa(430ksi)、降伏強さが約2710MPa(393ksi)、伸長度が約2%、弾性率が

約207540MPa (30.1msi)であった。

【0024】引き抜きCCM(登録商標)合金ワイヤーのサンプルの降伏強さおよび弾性率は、熱処理された、同様の直径のエルギロイ(登録商標)合金のワイヤーのものとは同じである。よって、CCM(登録商標)合金のワイヤーで製作されたステントは、エルギロイ(登録商標)合金のワイヤーから製作された同様の大きさのステントと同様の、ばね特性、径方向への加圧、およびワイヤー強さおよび応力(すなわち、性質)を有することができる。よって、同等のステント物理特性が、比較的低いニッケル含有量を有するステントからも得ることができる。さらに、比較的高いレベルの強さが、合金を冷間加工するだけで達成される。よって、CCM(登録商標)合金のワイヤーから製作されたステントは、熱処理する必要なく、特定の用途に要求されているレベルの強さが達成される。

【0025】CCM(登録商標)合金のワイヤーの他に所望されている特徴は、表面硬度が高いことと、表面仕上げが滑らかであることである。引き抜き状態において、CCM(登録商標)合金のワイヤーサンプルの測定硬度値は、約46.2~48.7ロックウェルCスケールで、平均は約47.3ロックウェルCスケールであった。CCM(登録商標)合金のワイヤーの加熱処理されたサンプルの硬度を測定したところ、約55.2~57.8ロックウェルCスケールで、平均が約56.6ロックウェルCスケールであった。これらの硬度は、ステンレス鋼(引き抜き時で約34~40ロックウェルCスケール)、およびエルギロイ(登録商標)合金(引き抜き時で約42.2~44ロックウェルCスケールで、経時(aged)した場合、約53.7~55.4ロックウェルCスケール)と比較して、比較的高い値であった。フィラメント12の磨耗耐性が改善され、ステント10においてフィラメントが互いに交差する点14での摩擦が減少するため、自己膨張ステントにとって、これらの表面硬度が比較的高いという特徴は有利である。

【0026】図5は、ステント10に組み込まれ、上述された(例えば、フィラメント12)種類のCo-Cr-Mo合金の構造フィラメント(structural filaments)またはストランド32を含むステントグラフト、すなわちプロテーゼ30を図示するものである。図示するように、Co-Cr-Mo合金の構造用ストランド(structural strand)32は、浸透率を減少させる、より密に織られたテキスタイルストランド(textile strand)42の層で編組されている。構造用ストランド32は、テキスタイルストランド42でそれらを編組する前に、熱、または選択的塑性変形により選択的に成形されるが、いずれにしても、テキスタイルストランドに悪影響を与えることなく成形される。冷間加工による構造用ストランド32の塑性変形は、冷間加工に続く編組加工の連続工程を許容する点で有利である。その結果、管

グラフトに関連する不浸透性と、経時硬化の熱処理を行う必要のない自己膨張ステントに関連する半径、弾性および強度を有する編組加工プロテーゼとなる。

【0027】図6は、複数の構造用ストランド32と複数のテキスタイルストランド42を互いに編組してプロテーゼ30の数層の不連続層を形成する方法を概略的に図示している。これらは、主としてテキスタイルストランド42からなる内(径方向内方)層44、主としてテキスタイルストランドからなる外層46、および構造用ストランド32を組み込んだ中間層48を有する。層44-48は、各層を連結する単一の編み工程において同時に形成され、そこでは、各層から少なくとも一つのストランドが他の層のストランドに編み込まれている。好ましい方法の一つでは、内層44と外層46とは、実質的に全て、テキスタイルストランド42で形成され、一方中間層48は、テキスタイルストランド42と構造用ストランド32とを、例えばテキスタイルストランドを主として、1:1または2:1の割合で組み合わせて織り込まれている。内層44は、中間層に伸長しているテキスタイルストランドの第1セット、および中間層を通過して外層に伸長し、さらに内層に戻ってきているテキスタイルストランドの第2セットとを有する。これらのセットは、共に、層44のテキスタイルストランドの、比較的低いパーセンテージを占めるものであってよい。中間層48および外層46は同様に、他の層に伸長するテキスタイルストランドのセットを有する。よって、効果的な連結のために、異なる層のストランドは実質的に混ざり合っているが、層の特徴は、互いに異なったままである。

【0028】テキスタイルストランド42は好ましくは多重フィラメントヤーン(multifilament yarns)であるが、単一フィラメントであってもよい。いずれにしても、テキスタイルストランドは構造用ストランド32よりもかなり細径であり、約10~400デニールの範囲内にある。多重フィラメントヤーンの個々のフィラメントは、約0.25~約10デニールの範囲内とすることができる。一般的に、多重フィラメントヤーンは、コンプライアンスが高く、弾性を有するものであっても、そうでなくてもよい。適切な材料には、PET、ポリプロピレン、ポリウレタン、ポリカーボネートウレタン、HDPE、ポリエチン、シリコーン、PTFE、ePTFE、およびポリオレフィンが含まれる。高分子量のポリエチレンとして適切なものの一つに、「スペクトラ(Spectra)」の商品名で販売されているものがある。微細なテキスタイルストランドは、層44、46および48に緊密に織り込まれており、各層において、テキスタイルシートまたは織物を形成しているとみなすことができる。

【0029】テキスタイルストランド42が微細であり、かつ近接または密接して織り込まれているため、テ

キスタイルシートには、ミクロ細孔 (microporous) が存在し、本質的に、体液に対して不浸透性である。また、テキスタイルシート層はコンプライアンスが高く、径方向に自己膨張する、または径方向に圧縮されるプロテーゼ30として、構造用ストランド32により形成される格子形状に変化することができる。よって、格子体の形状がプロテーゼ30の形状を決定する。

【0030】特に好ましいプロテーゼ30の構造は、テキスタイルストランド42として、ダクロン (Dacron) (ポリエステル) の多重フィラメントヤーンと、金属製の構造用ストランド32とを混交することにより形成された中間層48を有するものである。金属製の構造用ストランドは、弾性率の点からみると、高強度である。これに対比して、例えばポリエチレンは、約0.02-0.055×10⁶ p s i の範囲の弾性率を有し、他のポリマー材料は、この大きさのオーダーの弾性率を有する。従って、与えられたストランドの直径、螺旋形の直径、および螺旋形のピッチによって、金属製のストランドの格子体は、径方向の圧力に対して、かなり抵抗があり、鋭角に固定するために、より大きな残留力が必要とされる。ダクロンポリエステルの多重フィラメントヤーンは、高い弾性復元力と伸長度 (ポリエステル繊維においては36%まで)、および低い弾性率を有し、テキスタイルシート40が確実に格子形状になる。

【0031】ステントおよびグラフトの特徴を好ましいものとするために、プロテーゼ30は、図7-9に図示されるような、複数の工程によって織り上げられる。図7には2つの構造用ストランド (金属製の単一フィラメント) 32aと32bとが示されており、各組の対向する構造用ストランドの一つがマンドレル60に巻回され、それぞれボビン62および64に支持されている。便宜上ストランド32aおよび32bが図示されているが、全ての構造用ストランドがマンドレルに巻回され、共に形状を維持しているものと理解される。しかしながら、テキスタイルストランドと混交する前に成形されている場合は、構造用ストランドのみが存在する。

【0032】経時硬化は、真空または保護大気圧 (protective atmosphere) 下において炉66内でなされる。温度は約350-1000℃の範囲内で、構造材料により所定の温度とする。フィラメントは互いに重ねられて、多くの交点を形成し、その一つが68として示されている。62および64を含むボビンは、経時硬化中、それぞれのストランドにテンションをかけるようにセットされている。経時硬化の適切な時間は材料と大きさにより変化するが、30秒程のできる限りの短時間から約5時間の範囲内とすることができる。

【0033】経時硬化後、構造用ストランドが冷却されると、各々の構造用ストランドは、名目形状として、螺旋形状に保持される。弾性材料に関して、「名目形状」とは、弛緩した状態、すなわち、外圧がかかっていない

場合の形状を称するものである。経時硬化した金属製の単一フィラメントは、高弾性を有する、すなわち、外圧に対して変形可能となるが、外圧から解放されると、名目形状に弾性的に復元する。

【0034】選択的な成形が行われた後、構造用ストランド32とテキスタイルストランド42とが混交される。図8は、環状に配された数個のボビンを有する円筒状のキャリアアセンブリ72を具備する編装置70の概略を図示するもので、2つのボビンは80aおよび80bで示されている。さらに該装置は、円筒状のアセンブリの中心にあり、矢印により示されるように、アセンブリの長さ方向に移動可能であるマンドレル78を具備している。

【0035】図9は、キャリアアセンブリの一部の詳細を図示しており、5つの環状配列、すなわち80、82、84、86および88で示される支持ボビンのセットを示している。該セットは、同軸上に、軸方向に離間して配されており、各々48のボビンと24のボビンを有し、それぞれマンドレル78に、時計回りおよび半時計回りに巻回されている。当業者なら、編機を使用することは知っているが、ここでは、編装置70が、上述した国際特許公開第91/10766号に記載されているように配置されていることを強調する。適切な編機は、マサチューセッツのマンスフィールドのアルバニー・インターナショナル・リサーチ・カンパニー (Albany International Research Company) から入手することができる。

【0036】図10は、構造用ストランドを冷間加工により選択的に成形する3次元編装置92の概略を図示している。特に、円筒状のキャリアアセンブリ94は、その長さ方向に可動のマンドレル96に同軸的に搭載されている。前のように、キャリアアセンブリは、複数の同軸円に配されたボビンのセットを含む配列で、多くのボビンを支持しており、2つのボビンが、98および100で示されている。構造用ストランド32は、ボビン98に巻回されており、一方、ボビン100は、テキスタイルストランド42を保持している。構造用ストランドは編まれる前に、熱による成形はなされておらず、よって、最初は、直線状の名目形状である。

【0037】構造用ストランド32は、それがボビン98からマンドレルに移動する時に、冷間加工により塑性変形される。小径の成形ブリー102と、大径のアイドラーブリー104とが、ストランド32の移動経路に沿って配されている。ブリー102と104とは、図10に側面図で示されているが、ストランド32の選択成形を行うために、実際の編装置においては、ブリー102は、ブリー104に対して直交している。成形ブリー102は、このブリーによって成形される、移動している構造用ストランドに、曲げ圧力、特に、ストランドの一部に径方向外方への圧力をかける。

ボビン98は、ストランドにかかるテンションを調節するための調節可能なクラッチ（図示しない）を具備するキャリアに支持されており、よって、曲げ圧力が調節される。

【0038】少なくともブーリー102に沿ってストランドの径方向外部に沿う曲げ圧力が、材料の降伏圧力を越えるように、テンションをコントロールする。テンションの適切なレベルは、例えば、材料、単一フィラメントの直径、およびブーリー102の曲げ半径などの要因により、約200-1000 gmsの範囲内とする。その結果、冷間加工による塑性変形がなされる。塑性流動は連続しており、直線状から螺旋形まで、構造用ストランドの名目形状は変化する。さらに、これに関して、ブーリー102は、いかなる場合であっても、構造用ストランドに曲がった名目形状を付与し、ストランドに所望のテンションをかけつつ、キャリアアセンブリに対して適切な方向に向けられたブーリーを通過させることによって、所望のピッチを有する螺旋形状が得られる。十分に高い降伏強さと弾性率を有する金属製の構造フィラメント、例えばここに記載されたCo-Cr-Mo合金のフィラメントを使用した場合は、編んだ後の経時硬化熱処理は必要ない。

【0039】本発明は、好ましい実施態様を参照して記載したが、当業者であれば、本発明の精神および範囲から逸脱することなく、形態および詳細を変えることが可能であることは理解できるであろう。特に、本発明において、約5重量%未満のニッケルを含有するCo-Cr-Mo合金で形成された部材で製作された風船状に膨張可能な他のステントは、さらに重要な利点を提供するであろう。

【図面の簡単な説明】

【図1】 編組状形状のフィラメントを有するステントを例証する、本発明の実施態様の等角図である。

【図2】 図1に示されるステントの部分縦断面図である。

【図3】 図1に示されるステントのフィラメントの一*

*つの横断面図である。

【図4】 本発明の他の実施態様の複合フィラメントの横断面図である。

【図5】 本発明のステントグラフトの写真である。

【図6】 複数のストランドの3次元の編組により形成され図5に示すステントグラフトに組み込まれた数層の不連続層を例証する概略図である。

【図7】 図5に示すステントグラフトの製造工程を例証する概略図である。

10 【図8】 図5に示すステントグラフトの製造工程を例証する概略図である。

【図9】 図5に示すステントグラフトの製造工程を例証する概略図である。

【図10】 図5に示すステントグラフトの他の製造工程を例証する概略図である。

【符号の説明】

10…ステント

12…フィラメント

14…交点

20 22…複合フィラメント

24…核

26…ケース

30…プロテーゼ

32…構造用ストランド

42…テキスタイルストランド

44…内層

46…外層

48…中間層

60、78、96…マンドレル

30 62、64、80、82、84、86、88、98、100…ボビン

66…炉

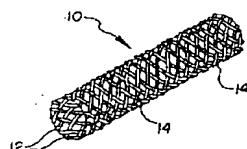
70…編装置

72、94…キャリアアセンブリ

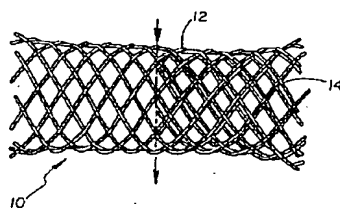
92…3次元編装置

102、104…ブーリー

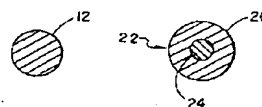
【図1】



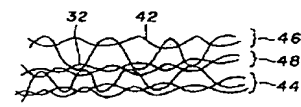
【図2】



【図3】



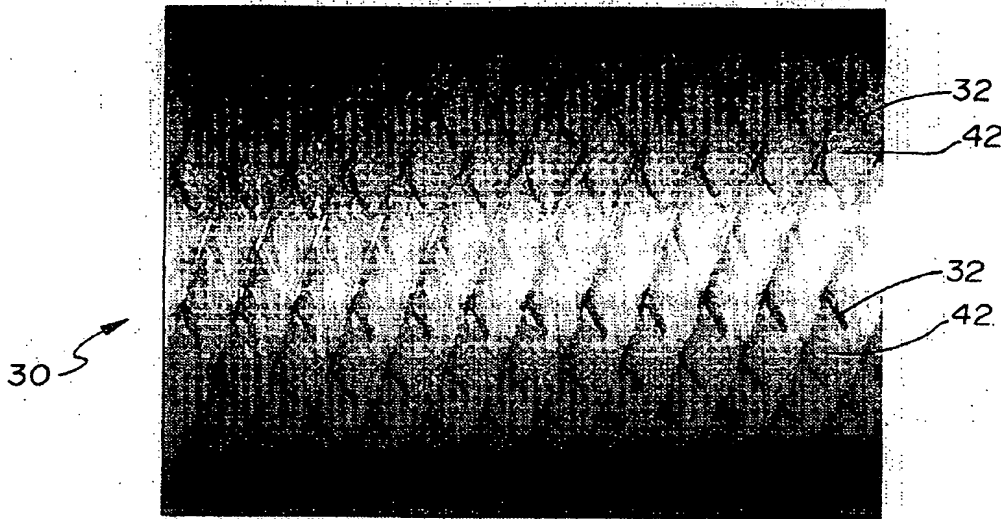
【図4】



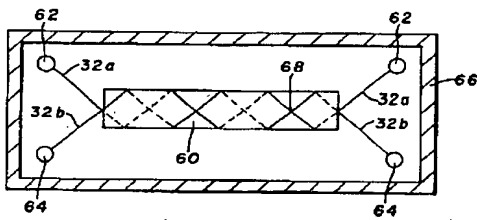
【図6】

【図5】

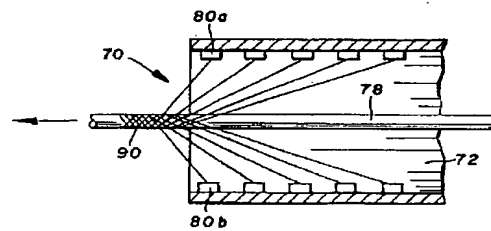
図面代用写真



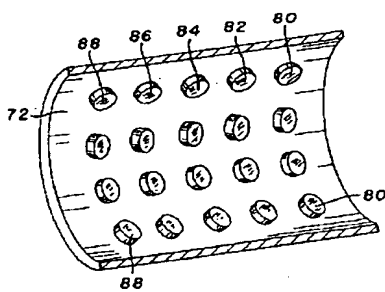
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】

